



Warszawa, 30 listopada 2016

## ***Wbrew regułom: Azot jednak może być hipertowarzyski!***

*Azot występuje powszechnie: w samym powietrzu jest go cztery razy więcej niż tlenu. Wiązania chemiczne tworzy jednak niechętnie, zwłaszcza z więcej niż czterema atomami. Chemicy z Warszawy przewidują jednak, że wbrew regułom typowej chemii w odpowiednio dobranych warunkach może się pojawić azot, jakiego nikt jeszcze nie widział: zdolny do uformowania nawet sześciu wiązań chemicznych.*

Tego nikt się nie spodziewał. Symulacje komputerowe sugerują, że azot, pierwiastek doskonale znany, na dodatek z reputacją reagującego niechętnie, przy odpowiednio wysokim ciśnieniu mógłby złamać chemiczne reguły i stać się nadzwyczaj towarzyski: jego pojedynczy atom byłby wówczas w stanie utworzyć nawet sześć wiązań chemicznych. Zaskakującego odkrycia dokonali naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) w Warszawie i Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego (CeNT UW), finansowani z grantów Narodowego Centrum Nauki.

Chemicy od dawna wiedzą, że azot może niekiedy przyjmować wartościowość równą pięć, co oznacza, że potencjalnie jest zdolny do uformowania wiązań z pięcioma innymi atomami. Podobne cechy wykazuje fosfor, który sąsiaduje z azotem w układzie okresowym pierwiastków.

„Azot zachowuje się jednak inaczej niż fosfor: w praktyce pięć wiązań tworzy co najwyżej z czterema innymi atomami, a jeszcze częściej z trzema, jak w przypadku popularnego kwasu azotowego  $\text{HNO}_3$ . My postanowiliśmy zbadać metodami komputerowymi możliwość otrzymania związku, w którym pięciowartościowy azot łączyłby się z pięcioma sąsiadami za pomocą wiązań kowalencyjnych, czyli chemicznych. Przeanalizowaliśmy tysiące struktur krystalicznych związków azotu z fluorem, powstających w wysokich ciśnieniach. Mieliśmy nadzieję zobaczyć jakieś struktury zawierające cząsteczki pentafluorku azotu,  $\text{NF}_5$ . Zupełnie nie byliśmy przygotowani na to, że w jednym z kryształów natrafimy na jony o wzorze  $\text{NF}_6^-$ , w których atom azotu jest związany z aż sześcioma atomami fluoru”, mówi dr Patryk Zaleski-Ejgierd (IChF PAN).

Dr Dominik Kurzydłowski (CeNT UW), współautor publikacji w czasopiśmie „Scientific Reports”, tak tłumaczy istotę odkrycia: „Do uformowania pojedynczego wiązania kowalencyjnego potrzeba dwóch elektronów. Kłopot z azotem polega na tym, że tworząc różnorakie związki tak ‘handluje’ on elektronami, żeby zawsze mieć ich wokół siebie osiem, co wystarcza na wiązania z nie więcej niż czterema atomami. Nam jako pierwszym udało się znaleźć stabilny kryształ, w którym azot łamie regułę oktetu – czyli ów wymóg posiadania dokładnie ośmiu elektronów – i formuje wiązania z udziałem łącznie aż dwunastu elektronów”.

Związki, w których jakiś pierwiastek łamię regułę oktetu, są nazywane hiperwalencyjnymi. Tworzy je wiele pierwiastków: fosfor, siarka, różne metale. Zjawisko jest korzystne, ponieważ znacząco poszerza możliwości wiązania atomów w związki chemiczne. Na przykład gdyby nie hiperwalencyjność, siarka nie tworzyłaby kwasu siarkowego, a fosfor nie mógłby być jednym z budulców DNA.

Obliczenia i symulacje związane z poszukiwaniami hiperwalencyjnego azotu przeprowadzono w IChF PAN z użyciem teorii funkcjonatu gęstości elektronowej, a więc metodą standardowo stosowaną w badaniach ciała stałego. Autorzy odkrycia skorzystali jednak z jednego z bardziej zaawansowanych wariantów tej teorii – funkcjonatu hybrydowego. Umożliwia on bardzo dokładny opis wiązań chemicznych, co jednak wiąże się z wielokrotnym wydłużeniem czasu obliczeń.

„Badane przez nas związki, a także warunki, w jakich dochodziło do ich formowania, były bardzo egzotyczne. Dokładność rachunków miała więc znaczenie absolutnie priorytetowe i to z tego powodu zdecydowaliśmy się na obliczenia z wykorzystaniem funkcjonatu hybrydowego”, mówi dr Kurzydłowski i podkreśla, że przeprowadzenie symulacji w rozsądnym czasie było możliwe dzięki współpracy z Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego.

Dokładna analiza wyników symulacji komputerowych pozwoliła badaczom zidentyfikować unikatową strukturę krystaliczną, która przy wzroście ciśnienia w pewnym momencie samoczynnie jonizowała się w bardzo szczególny sposób. Dochodziło wtedy do reorganizacji, podczas której kryształ molekularny, pierwotnie uformowany z mieszanki gazów  $\text{NF}_3$  i  $\text{F}_2$ , przekształcał się w złożony kryształ jonowy, zbudowany z jonów  $\text{NF}_4^-$ ,  $\text{NF}_2^+$  i...  $\text{NF}_6^-$ . (Warto tu przypomnieć, że mimo egzotycznej nazwy, kryształy jonowe są w przyrodzie powszechne. Należy do nich wiele minerałów, w tym popularna sól kamienna, której strukturę krystaliczną tworzą kationy sodu  $\text{Na}^+$  oraz aniony chloru  $\text{Cl}^-$ .)

Ciśnienia wymagane do syntezy kryształów zawierających  $\text{NF}_6^-$  wynoszą 400-500 tysięcy atmosfer i w kategoriach możliwości technicznych współczesnych laboratoriów badawczych uchodzą za niezbyt duże. Symulacje sugerują, że po uformowaniu kryształy pozostawałyby metastabilne nawet w znacznie niższych ciśnieniach. Czy także przy zwykłym ciśnieniu atmosferycznym?

„Nie stawiałbym na to zbyt wielkich pieniędzy, ale nie można całkowicie wykluczyć, że przewidziane przez nas kryształy z unikatowymi jonami  $\text{NF}_6^-$  kiedyś można będzie po prostu wziąć do ręki. Gdyby okazały się aż tak stabilne, kto wie, może udałoby się znaleźć dla nich ciekawe zastosowania?”, zastanawia się dr Zaleski-Ejgierd.

Jednak chwytnie w dłoń kryształu z jonami  $\text{NF}_6^-$  prawdopodobnie nie należałoby do najlepszych pomysłów. Już trifluorek azotu jest silnym utleniaczem, który trzeba magazynować w stalowych butlach. Kryształ pentafluorku azotu z domieszką  $\text{NF}_6^-$  byłby utleniaczem jeszcze silniejszym i można przypuszczać, że nawet samo skonstruowanie pojemnika pozwalającego bezpiecznie go przechowywać mogłoby przysporzyć inżynierom sporych trudności.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

#### **KONTAKT:**

dr Patryk Zaleski-Ejgierd  
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie  
tel. +48 22 3433355  
email: [pzaleski@ichf.edu.pl](mailto:pzaleski@ichf.edu.pl)

### **PUBLIKACJE NAUKOWE:**

„Hexacoordinated nitrogen(V) stabilized by high pressure”; D. Kurzydłowski, P. Zaleski-Ejgierd;  
Scientific Reports 6, 36049 (2016); DOI: 10.1038/srep36049

### **POWIĄZANE STRONY WWW:**

<http://www.ichf.edu.pl/>

Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>

Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

### **MATERIAŁY GRAFICZNE:**

ICHF161130b\_fot01s.jpg

HR: [http://ichf.edu.pl/press/2016/11/ICHF161130b\\_fot01.jpg](http://ichf.edu.pl/press/2016/11/ICHF161130b_fot01.jpg)

Azot może tworzyć wiązania nawet z sześcioma sąsiadami, ujawniły symulacje komputerowe przeprowadzone w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyzewski)